

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE  
PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • II / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 07 JANV 2004 <b>LIEU</b> INPI PARIS F <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0400100 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 07 JAN. 2004		<b>Réserve à l'INPI</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> LEBAS Jean-Pierre et/ou MULLER René SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> PL2 2004002 FR					
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date		
		N°	Date		
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	N°	Date	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> DISPOSITIF D'ECLAIRAGE AUTONETTOYANT					
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'un des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE			
Prénoms					
Forme juridique					
N° SIREN		<input type="text"/>			
Code APE-NAF		<input type="text"/>			
Domicile ou siège	Rue	"Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace			
	Code postal et ville	92400 COURBEVOIE			
	Pays	FRANCE			
Nationalité		FRANÇAISE			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)					
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»					

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ****REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2**BR2**

REMISE DES PIÈCES	Réservé à l'INPI
DATE	07 JANV 2004
LIEU	INPI PARIS F
N° D'ENREGISTREMENT	0400100
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

00 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom	LEBAS	
Prénom	Jean-Pierre	
Cabinet ou Société	SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006	
Adresse	Rue	39, quai Lucien Lefranc
	Code postal et ville	93 30 10 AUBERVILLIERS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		33 1 48 39 59 53
N° de télécopie (facultatif)		33 1 48 34 66 96
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>  Jean-Pierre LEBAS Pouvoir N°422-5/S.006		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>

## DISPOSITIF D'ECLAIRAGE AUTONETTOYANT

La présente invention concerne un dispositif d'éclairage du type soumis aux  
5 pollutions atmosphériques, principalement organiques.

Le document EP 0 887 104 B1 décrit le principe général d'un revêtement de  
TiO<sub>2</sub> sur le couvercle translucide de protection d'un dispositif d'éclairage ; TiO<sub>2</sub>,  
notamment sous forme cristallisée anatase, présente une activité  
photocatalytique, c'est-à-dire une aptitude à catalyser des oxydations radicalaires  
10 sous un rayonnement UV. Des résidus d'hydrocarbures provenant des gaz  
d'échappement d'automobiles par exemple, peuvent être dégradés de la sorte en  
particules plus petites, moins collantes et moins grasses que les hydrocarbures de  
départ.

TiO<sub>2</sub> a d'autre part un caractère hydrophile : sur TiO<sub>2</sub>, l'eau se dépose sous  
15 forme d'un film susceptible de garantir la meilleure répartition, dissolution puis  
élimination par effet hydrodynamique des produits de dégradation sus-  
mentionnés.

Il y a donc, de manière connue de EP 850 204 B1 notamment, synergie  
entre la catalyse d'oxydations radicalaires et l'hydrophilie de TiO<sub>2</sub>, pour la  
20 production d'un effet autonettoyant, très déterminant quand le substrat revêtu est  
un vitrage, puisqu'ainsi est préservée durablement la meilleure qualité optique de  
transparence.

EP 887 104 B1 cite des grandes familles de procédés pour la préparation  
de TiO<sub>2</sub> ; de manière plus détaillée est cité le traitement thermique à 650-800°C  
25 pendant 30 s. à 5 min – traitement de trempe classique d'une feuille de verre –  
d'une solution d'alkoxyde de titane.

Un tel procédé vise à produire TiO<sub>2</sub> principalement sous forme cristallisée  
anatase, en vue d'une application sur couvercles translucides de protection de  
lampes de tunnel.

30 Les inventeurs ont également étudié ce domaine d'application, et réalisé  
que l'efficacité d'un revêtement autonettoyant sur lampes de tunnel dépend  
notamment de la position dans le tunnel (éloignement des extrémités du tunnel) et  
de la nature de la source lumineuse, en particulier du fait que cette source a ou  
n'a pas de composante UVA (longueur d'onde de 315-400 nm).

En effet, ce sont essentiellement ces longueurs d'ondes qui sont aptes à activer  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase.

5 A proximité d'une extrémité du tunnel, la quantité d'UVA résiduel peut être suffisante en vue de l'activation photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ . D'autre part, la source d'illumination de la lampe elle-même peut avoir une composante UVA, dont une partie suffisante pour activer  $\text{TiO}_2$  soit transmissible à travers le couvercle translucide, jusqu'à sa surface en contact avec l'atmosphère du tunnel ; c'est le cas des lampes du type fluorescentes.

10 Par contre, quand la distance aux deux extrémités du tunnel est importante et que la lumière émise par la lampe n'a pas ou peu de composante UVA, ce qui est le cas des lampes au sodium par exemple, le procédé de préparation de  $\text{TiO}_2$  précité ne permet pas d'obtenir un produit à activité photocatalytique suffisamment élevée pour que l'effet autonettoyant désiré et utilisable soit constaté, à moins que des conditions opératoires particulières et non divulguées de ce procédé de  
15 préparation ne le permettent.

Pour résoudre ce problème, l'invention a pour objet un dispositif d'éclairage comprenant une source de lumière et une paroi laissant passer une partie au moins du rayonnement émis par ladite source, ladite paroi étant revêtue sur une partie au moins d'une au moins de ses deux faces, d'une couche  
20 photocatalytiquement active, caractérisé en ce que dans les conditions de plus faible illumination, l'activité photocatalytique de ladite couche est suffisamment élevée pour dégrader et réduire les salissures organiques en particules aisément éliminables, qui n'adhèrent pas à ladite couche, et/ou pour conférer à ladite couche un caractère hydrophile.

25 Les conditions de plus faible illumination font ici référence au fait que la couche photocatalytiquement active ne reçoit d'UVA ni de l'atmosphère extérieure au dispositif d'éclairage, ni de la source d'éclairage qui ne comporte pas ou peu de composante UVA.

30 Les inventeurs mettent ainsi à disposition des lampes munies, sur leur surface en contact avec l'atmosphère ambiante en particulier, d'une couche à activité photocatalytique si haute que, même sous faible illumination à longueurs d'ondes autres que UVA, telles que lumière visible, UVB, elles ont la propriété de dégrader les vapeurs d'hydrocarbures grasses et collantes en fines particules,



poussières non adhérentes, éliminables par effet aérodynamique (très faible courant d'air) ou hydrodynamique (aspersion de liquide).

Cette très haute activité photocatalytique se manifeste aussi par un caractère hydrophile marqué : cette propriété également appelée mouillabilité, observée dans le cadre de l'invention, traduit aussi le fait que les salissures éventuellement présentes sont moins grasses, et sont des produits de dégradation radicale des salissures présentes sur une lampe non revêtue de la couche active.

La paroi du système d'éclairage prend des formes habituelles : sensiblement plane, plus ou moins bombée voire avec angles vifs, selon ce que permettent les matériaux et les procédés de fabrication employés.

Selon un critère d'activité photocatalytique minimale, bien supérieure à celle présentée par la plupart des couches de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique connues, la couche selon l'invention comprend de préférence  $\text{TiO}_2$ , et son activité photocatalytique sous un rayonnement de longueurs d'ondes centrées sur 365 nm et de puissance 50  $\text{W/m}^2$ , induit une vitesse de disparition d'acide palmitique déposé sur ladite couche, déterminée par mesure du flou et rapportée à la quantité de  $\text{TiO}_2$ , d'au moins 10  $\text{nm.h}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ .

Dans une première variante principale de l'invention, la paroi revêtue du dispositif d'éclairage est essentiellement constituée de verre, notamment trempé de telle sorte qu'une surface de 50 x 50 mm se casse en 40 morceaux au moins (norme R 43 pour verre trempé automobile), notamment plus de 60 morceaux. Ce choix garantit une transmission maximale de la lumière émise, ainsi que la sécurité du public en cas de bris. Cette sécurité serait affectée par un bris en un petit nombre de morceaux, allant alors de pair de manière connue, avec une forme plus tranchante des bords de ceux-ci.

Dans cette première variante, le problème de migration des alcalins du verre (notamment Na) à sa surface, susceptible de se produire en cas d'échauffement – par exemple dû à la source d'éclairage, doit être pris en considération. Comme traité dans le document EP 850 204 B1, les alcalins affectent l'activité photocatalytique d'un revêtement de  $\text{TiO}_2$ . Un premier moyen pour y remédier, selon l'invention, consiste en ce qu'au moins dans une zone de sa surface orientée vers ladite couche photocatalytiquement active, ladite paroi en

verre ne comporte pas d'oxydes alcalins et alcalino-terreux en proportion totale excédant 15 % en poids, ni d'oxyde de sodium en proportion excédant 10 % en poids.

5 Du verre silicosodocalcique ainsi désalcalinisé est obtenu par des traitements mettant en œuvre des techniques variées, notamment électriques telles que décharge couronne, comme décrit dans les documents WO 94/07806-A1 et WO 94/07807-A1.

10 Dans la seconde variante principale de l'invention, ladite paroi est essentiellement constituée d'une matière plastique transparente ou de plusieurs en association. De telles matières plastiques qui conviennent sont par exemple les polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle, polypropylène, polyuréthane, polyvinylbutyral, poly(téréphtalate d'éthylène), poly(téréphtalate de butylène), résine ionomère telle que copolymère éthylène/acide (méth)acrylique neutralisé  
15 par une polyamine, copolymère cyclooléfinique tel qu'éthylène/norbormène ou éthylène/cyclopentadiène, copolymère polycarbonate/polyester, copolymère éthylène/acétate de vinyle et similaires, seuls ou en mélanges.

Bien entendu, des températures de préparation de la couche photocatalytique de l'ordre de 650 °C ou plus sont incompatibles avec un dépôt sur ces matières plastiques. La couche hautement active conforme à l'invention  
20 peut au contraire être préparée à température plus modérée, n'excédant pas 250 °C par exemple, voire à température ambiante, il est donc possible d'en revêtir les matières plastiques sans les affecter aucunement.

Dans chacune des deux variantes principales précitées, une couche notamment à base de silicium est avantageusement intercalée entre ladite paroi et  
25 ladite couche photocatalytiquement active ; il s'agit

- quand la paroi est en verre, d'une couche barrière à la diffusion des alcalins du verre, constituant une seconde solution au problème sus-mentionné : couche intercalaire en silice et dérivés tels qu'oxycarbure ou oxynitrure de silicium,  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$  préparé par CVD thermique  
30 sur ruban de verre flotté supporté par le bain d'étain fondu, par technique sous vide telle que magnétron, par voie sol-gel, etc ;
- quand la paroi est en matière plastique, d'une couche antirayures indispensable dans ce cas : couche intercalaire  $\text{SiOCH (N)}$  par dépôt

chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE CVD), évaporation par faisceau d'électrons, pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron), CVD assisté ioniquement, CVD par source ionique, etc.

5 L'effet antisalissure étant corrélé, de manière connue, à l'épaisseur de la couche active pour une composition photocatalytiquement active fixée, cette épaisseur est avantageusement comprise entre 100 et 1000 nm, et la densité surfacique de la couche en  $\text{TiO}_2$  entre 1 et 100 ; de préférence 2 et 65  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

10 Pour bénéficier au mieux de la synergie entre l'aptitude à catalyser les oxydations radicalaires et le caractère hydrophile, le dispositif d'éclairage de l'invention comprend avantageusement un moyen d'aspersion de liquide sur la couche active, ce qui est d'ailleurs déjà prévu sur les phares de certains véhicules automobiles, par exemple, en l'absence de couche photocatalytique.

15 De préférence, la paroi translucide du dispositif d'éclairage est revêtue au moins sur sa face opposée à ladite source de lumière, de la couche photocatalytiquement active. C'est en effet le problème de la pollution des surfaces extérieures du dispositif d'éclairage qui est le plus important (pollution atmosphérique) et que l'on entend résoudre de manière privilégiée dans le cadre de l'invention.

20 Cependant, dans la mesure où la source de lumière est protégée dans une enceinte qui peut n'être pas étanche, la face de ladite paroi orientée vers cette source de lumière peut être accessible à une certaine pollution organique. Il n'est donc pas exclu de revêtir cette face d'une couche photocatalytiquement active. Dans ce cas, la proportion du rayonnement de la source de lumière susceptible  
25 d'activer la couche est beaucoup plus importante que pour une couche sur la face opposée, une proportion plus ou moins importante du rayonnement n'étant pas transmise à travers la paroi.

Des résultats excellents sont obtenus tout particulièrement avec une couche active comprenant  $\text{TiO}_2$  dopé par Fe, Nb, Ta, Pt, Rh, Ag, Pd, Sn, Cd, W,  
30 Ce, Zr, Cu, Ru, Mo, Al, Bi, V, Co et/ou Ni, éventuellement leurs oxydes et/ou sels, notamment sous forme particulaire de dimensions plus petites que celles des particules de  $\text{TiO}_2$  et en mélange intime ou alliage avec celles-ci.



Le dopage amplifie le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, en augmentant sa bande d'absorption et/ou en augmentant le nombre de porteurs de charges et/ou en augmentant le rendement et la cinétique des réactions photocatalytiques.

5 L'élément dopant peut consister en petites particules intercalées entre les cristallites d'oxyde de titane agrégées en nanoparticules, c'est-à-dire intégrées à celles-ci, ou en petites particules réparties à la surface extérieure des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , voire en couche fine nappant la couche photocatalytiquement active.

10 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication du dispositif d'éclairage décrit précédemment, dans lequel ladite couche photocatalytiquement active est formée par voie sol-gel, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) thermique ou assisté par plasma à pression atmosphérique (APPECVD), ou sous vide ou à pression réduite notamment par pulvérisation cathodique assistée par  
15 champ magnétique (magnétron).

Les procédés sol-gel sont particulièrement bien adaptés à des dépôts sur paroi de formes complexes.

Selon un procédé préféré de préparation de la couche à haute activité photocatalytique, celle-ci est formée en structure mésoporeuse par voie sol-gel  
20 comprenant :

- la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau essentiellement minéral constituant la structure mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique,
- 25 • la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur,
- l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane éventuellement dopé, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm,
- 30 • l'application de la composition sur la surface à revêtir,
- l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y

préservant essentiellement leur intégrité, plusieurs d'entre elles pouvant y être agrégées en nanoparticules.

De préférence, la température n'excède pas 250 °C dans la mise en œuvre de ce procédé, de manière à préserver une trempe classique de verre. Ainsi, l'étape d'élimination de l'agent structurant peut consister en un chauffage à 250 °C pendant 2 heures, ou bien une irradiation aux UVA à température ambiante.

D'autres objets de l'invention sont :

- une paroi à base de verre ou de matière plastique destinée au dispositif d'éclairage décrit précédemment, et
- l'application du dispositif d'éclairage ci-dessus à l'éclairage d'un tunnel, l'éclairage public, des pistes d'aéroport, ou à des phares ou feux de signalisation de véhicules de transport terrestres, aquatiques ou aériens, notamment de véhicules automobiles, ainsi qu'à l'éclairage d'intérieur.

L'invention est illustrée par l'exemple ci-dessous.

#### EXEMPLE

On dépose sur le verre sous forme encore d'un ruban de verre float, une sous-couche à base d'oxycarbure de silicium noté par commodité SiOC (sans préjuger du taux réel d'oxygène et de carbone dans le revêtement). Cette sous-couche est déposée par CVD à partir de précurseurs Si, en particulier d'un mélange de SiH<sub>4</sub> et d'éthylène en dilution dans de l'azote, à l'aide d'une buse disposée au-dessus et transversalement au ruban de verre float d'une ligne de production de verre plat, dans l'enceinte float, quand le verre est encore à une température d'environ 550 à 600°C. Le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm et un indice de réfraction d'environ 1,55. On découpe des échantillons de verre float muni de sa sous-couche SiOC barrière aux alcalins ainsi obtenu aux dimensions d'un couvercle de lampe de tunnel ; ces échantillons sont lavés, rincés, séchés et soumis à un traitement UV ozone pendant 45 min.

Lorsque le verre est soumis à un bombage/trempe, une alternative à la sous-couche SiOC par CVD dans le float, est une couche SiO<sub>2</sub> par sol-gel en reprise, sur verre bombé/trempe, pratiquement à froid ou à température n'excédant pas 250 °C permettant de garder le bénéfice de la trempe.

Cette couche est en effet équivalente à SiOC par CVD dans la fonction barrière à la diffusion des alcalins.

On forme sur la sous-couche un revêtement à structure mésoporeuse.

La composition liquide de traitement est obtenue en mélangeant dans une première étape 22,3 ml de tétraéthoxysilane, 22,1 ml d'éthanol absolu, 9 ml de HCl dans de l'eau déminéralisée (pH 1,25) jusqu'à ce que la solution devienne limpide, puis en plaçant le ballon au bain marie à 60°C pendant 1h.

Dans une deuxième étape, on ajoute au sol obtenu précédemment une solution d'un copolymère blocs polyoxyéthylène-polyoxypropylène commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE6800 (masse molaire 8000), en proportions telles que le rapport molaire PE6800/Si = 0,01. Ceci est obtenu en mélangeant 3,78 g de PE6800, 50 ml d'éthanol et 25 ml du sol.

Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> cristallisées anatase et de taille 50 nm environ sont ajoutées à la composition liquide ainsi obtenue, juste avant le dépôt sur échantillon. Le dépôt se fait par spin coating en quantité de départ de 3 ml par échantillon. (D'autres techniques de dépôt équivalentes sont le dip coating, la pulvérisation, l'enduction laminaire, le roll coating, le flow coating...)

Les échantillons sont ensuite chauffés à 250 °C pendant 2 heures.

Les pores du revêtement ainsi formé ont une taille de 4-5 nm.

On vérifie par analyse SIMS du revêtement à structure mésoporeuse que le rapport atomique Ti/Si est exactement identique à celui de la composition liquide de départ. L'analyse SIMS permet également de vérifier que les nanoparticules sont réparties de façon homogène dans les trois dimensions du revêtement.

L'épaisseur E des revêtements en nm est mesurée à partir de profils SIMS et de clichés MEB.

La quantité de TiO<sub>2</sub> en µg/cm<sup>2</sup> est évaluée par fluorescence X.

On mesure l'activité photocatalytique de la façon suivante :

1. - test réalisé sur environ 15 cm<sup>2</sup> de revêtement ;
2. - pesée de l'échantillon et mesure de l'épaisseur du substrat, de la transmission lumineuse T<sub>L</sub> et du flou T<sub>d</sub> (tous deux en %) ;
3. - dépôt par spray d'une solution d'acide palmitique (8 grammes d'acide pour 1 l de chloroforme), avec une distance verre/spray de 20 cm, sur substrat vertical, et 3 à 4 passages successifs ;

4. - pesée de l'échantillon après dépôt de l'acide palmitique pour évaluer l'épaisseur d'acide palmitique déposée en nanomètres ;
5. - mesure de la transmission lumineuse  $T_L$  et du flou  $T_d$  après dépôt ;
6. - mesure de la variation du flou en fonction du temps d'irradiation sous UVA d'intensité environ  $50\text{W/m}^2$  ;
7. - détermination graphique du temps au bout duquel le flou a diminué de 50% : temps appelé  $T_{1/2}$  (disparition) ;
8. - évaluation de l'activité photocatalytique du revêtement en vitesse de disparition de l'acide palmitique  $v$  (en nm/h) , qui est définie de la façon suivante :

$$v(\text{nm/h}) = (\text{épaisseur d'acide palmitique (nm)}) / (2 \times T_{1/2} \text{ (disparition (h))})$$

On mesure également la valeur de l'activité photocatalytique ramenée à la quantité de  $\text{TiO}_2$  dans le revêtement. Enfin, on indique les propriétés optiques de réflexion lumineuse  $R_l$  et de flou  $T_d$  (en %).

15 Le rapport  $\text{Ti/Si}$  est égal à 1.

On obtient :

$$E = 454 \text{ nm}$$

$$\text{TiO}_2 = 33,3 \mu\text{g/cm}^2$$

$$V = 620 \text{ nm/h}$$

20  $V/\text{TiO}_2 = 18 \text{ nm.h}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$

$$R_l = 9,7 \%$$

$$T_d = 0,3 \%$$

25 Deux lampes de tunnel au sodium, ne rayonnant pratiquement pas d'UVA, et deux du type fluorescentes, sont équipées d'un couvercle en verre traité selon l'exemple.

Deux lampes de chaque type précité sont équipées d'un couvercle en verre float non traité.

30 On place séparément pendant 84 jours une lampe de chaque type avec couvercle en verre traité, et une avec couvercle en verre non traité en zone d'entrée de tunnel d'une part, en zone centrale de tunnel recevant quasiment pas ou très peu d'UVA de l'atmosphère extérieure.

On veille lors du démontage que les verres traités ne soient pas exposés aux UVA non présents dans le tunnel.



Les lampes ne sont pas mises sous tension en permanence, le tunnel étant rarement éclairé à 100 %, mais 9 h 30 par jour en moyenne.

Les verres traités sont parfaitement mouillants à l'installation.

Les couvercles sont examinés de la façon suivante :

5

- observations visuelles de la pollution ;
- relevé sur un chiffon des poussières déposées sur une surface de 5 cm<sup>2</sup> : révélateur de l'état d'encrassement, et permet d'appréhender la facilité de nettoyage (fonction « easy to clean ») ;
- évaluation de l'hydrophilie en déposant quelques gouttes d'eau désionisée à la surface du verre.

10

Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

Zone d'entrée	Lampe fluo		Lampe sodium	
	Traité	Non traité	Traité	Non traité
Observations visuelles	Peu de poussières	Présence de poussières qui génèrent un voile	Peu de poussières	Présence de poussières qui génèrent un voile
Test au chiffon	Peu sale	Sale	Peu sale	Sale
Hydrophilie	Mouillant	Non mouillant	Mouillant	Mouillant

Tableau 1 : Expertise en zone d'entrée pour les 2 types de lampes

Zone centrale	Lampe fluo		Lampe sodium	
	Traité	Non traité	Traité	Non traité
Observations visuelles	Présence de poussières qui génèrent un voile	Présence de poussières qui génèrent un voile + important que sur verres traités	Présence de poussières qui génèrent un voile Pas de différence très nette entre les 2 verres	
Test au chiffon	Très sale, mais poussières « faciles à décoller »	Très sale, mais impression de « gras »	Très sale dans les 2 cas Pas de différence très nette entre les 2 verres	
Hydrophilie	Mouillant	Non mouillant	Mouillant	Non mouillant

Tableau 2 : Expertise en zone centrale pour les 2 types de lampes

- 5 La différence de comportement dans la zone d'entrée peut s'expliquer par :
- la présence d'UVA qui entrent dans le tunnel, et permettent à la couche  $\text{TiO}_2$  d'être plus performante
  - des pollutions moins confinées qu'en zone centrale

10 Dans la partie centrale, on observe une pollution des verres, même traités, et un caractère hydrophile maintenu pour les verres traités. Par contre, pour les luminaires traités contenant les lampes fluo (émission d'UVA et donc activation de la couche), la pollution se présente sous forme de poussières sèches qui se détachent très facilement de la surface. Sur les verres non traités on observe une adhésion forte avec la présence de pollutions grasses.

15 Ainsi les inventeurs mettent-ils à disposition des lampes durablement propres et/ou faciles à nettoyer dans les conditions d'illumination les plus faibles, et de pollution les plus fortes.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Dispositif d'éclairage comprenant une source de lumière et une paroi laissant passer une partie au moins du rayonnement émis par ladite source, ladite paroi étant revêtue sur une partie au moins d'une au moins de ses deux faces, d'une couche photocatalytiquement active, **caractérisé en ce que** dans les conditions de plus faible illumination, l'activité photocatalytique de ladite couche est suffisamment élevée pour dégrader et réduire les salissures organiques en particules aisément éliminables, qui n'adhèrent pas à ladite couche, et/ou pour conférer à ladite couche un caractère hydrophile.
- 10 2. Dispositif d'éclairage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite couche comprend  $\text{TiO}_2$ , et que son activité photocatalytique sous un rayonnement de longueurs d'ondes centrées sur 365 nm et de puissance  $50 \text{ W/m}^2$ , induit une vitesse de disparition d'acide palmitique déposé sur ladite couche, déterminée par mesure du flou et rapportée à la quantité de  $\text{TiO}_2$ , d'au moins  $10 \text{ nm.h}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ .
- 15 3. Dispositif d'éclairage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite paroi est essentiellement constituée de verre.
- 20 4. Dispositif d'éclairage selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le verre de la paroi est trempé de telle sorte qu'une surface de  $50 \times 50 \text{ mm}$  se casse en 40 morceaux au moins.
- 25 5. Dispositif d'éclairage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le verre de la paroi est trempé de telle sorte qu'une surface de  $50 \times 50 \text{ mm}$  se casse en plus de 60 morceaux.
- 30 6. Dispositif d'éclairage selon la revendication 3, **caractérisé en ce qu'au** moins dans une zone de sa surface orientée vers ladite couche photocatalytiquement active, ladite paroi en verre ne comporte pas d'oxydes alcalins et alcalino-terreux en proportion totale excédant 15 % en poids, ni d'oxyde de sodium en proportion excédant 10 % en poids.
7. Dispositif d'éclairage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite paroi est essentiellement constituée d'une matière plastique transparente ou de plusieurs en association.

8. Dispositif d'éclairage selon la revendication 3 ou 7, **caractérisé en ce qu'entre ladite paroi et ladite couche photocatalytiquement active est intercalée une couche barrière à la diffusion des alcalins du verre, ou anti-rayures, notamment à base de silicium.**
- 5 9. Dispositif d'éclairage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite couche photocatalytiquement active a une épaisseur comprise entre 100 et 1000 nm, et contient 1 à 100, de préférence 2 à 65  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de  $\text{TiO}_2$ .
- 10 10. Dispositif d'éclairage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il comprend un moyen d'aspersion de liquide sur ladite couche photocatalytiquement active.**
- 15 11. Dispositif d'éclairage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite paroi est revêtue au moins sur sa face opposée à ladite source de lumière de ladite couche photocatalytiquement active.
- 20 12. Dispositif d'éclairage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite couche comprend  $\text{TiO}_2$  dopé par Fe, Nb, Ta, Pt, Rh, Ag, Pd, Sn, Cd, W, Ce, Zr, Cu, Ru, Mo, Al, Bi, V, Co et/ou Ni, éventuellement leurs oxydes et/ou sels, notamment sous forme particulière de dimensions plus petites que celles des particules de  $\text{TiO}_2$  et en mélange intime ou alliage avec celles-ci.
- 25 13. Procédé de fabrication d'un dispositif d'éclairage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite couche photocatalytiquement active est formée par voie sol-gel, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) thermique ou assisté par plasma à pression atmosphérique (APPECVD), ou sous-vide ou à pression réduite notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron).
- 30 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel ladite couche photocatalytiquement active est formée en structure mésoporeuse par voie sol-gel comprenant :
- la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau essentiellement minéral constituant la



14

structure mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique,

- la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur,
- l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane éventuellement dopé, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm,
- l'application de la composition sur la surface à revêtir,
- l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité, plusieurs d'entre elles pouvant y être agrégées en nanoparticules.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel ne sont pas mises en œuvre des températures supérieures à 250 °C, de manière à préserver notamment une trempe classique de verre.

16. Paroi à base de verre ou de matière plastique destinée au dispositif d'éclairage selon l'une des revendications 1 à 12.

17. Application du dispositif d'éclairage selon l'une des revendications 1 à 12 à l'éclairage d'un tunnel, l'éclairage public, des pistes d'aéroport, ou à des phares ou feux de signalisation de véhicules de transport terrestres, aquatiques ou aériens, notamment de véhicules automobiles, ainsi qu'à l'éclairage d'intérieur.

structure mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique,

- la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur,
  - 5      • l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane éventuellement dopé, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm,
  - l'application de la composition sur la surface à revêtir,
  - 10      • l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité, plusieurs d'entre elles pouvant y être agrégées en nanoparticules.
15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel ne sont pas mises en œuvre des températures supérieures à 250 °C, de manière à préserver notamment une trempe classique de verre.
- 15
16. Application du dispositif d'éclairage selon l'une des revendications 1 à 12 à l'éclairage d'un tunnel, l'éclairage public, des pistes d'aéroport, ou à des phares ou feux de signalisation de véhicules de transport terrestres, aquatiques ou aériens, notamment de véhicules automobiles, ainsi qu'à l'éclairage d'intérieur.
- 20

reçue le 07/07/04



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11235\*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2. . .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

00 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PL2 2004002FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)  DISPOSITIF D'ECLAIRAGE AUTONETTOYANT			
LE(S) DEMANDEUR(S) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois Inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GUENEAU	
Prénoms		Léthicia	
Adresse	Rue	60 avenue de Paris	
	Code postal et ville	94300	VINCENNES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BOUIGEON	
Prénoms		Christian	
Adresse	Rue	7 place de l'Eglise	
	Code postal et ville	77510	SABLONNIERES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TARIEL	
Prénoms		Hugues	
Adresse	Rue	53 avenue Jehan de Brie	
	Code postal et ville	77120	COULOMMIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Jean-Pierre LEBAS Pouvoir N°422-5/S.006			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

reçue le 07/07/04



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235°02

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		PL2 2004002FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
DISPOSITIF D'ECLAIRAGE AUTONETTOYANT			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RONDET	
Prénoms		Mauricette	
Adresse	Rue	4 rue Gounod	
	Code postal et ville	94400	VITRY SUR SEINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
Jean-Pierre LEBAS Pouvoir N°422-5/S.006			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



POT/FR05A50009

